

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1017 U.S. PTO
09/967309
09/28/01



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月29日

出願番号

Application Number:

特願2000-301408

出願人

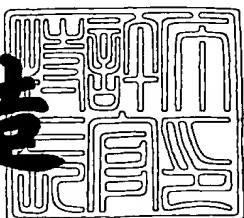
Applicant(s):

ソニー株式会社

2001年 8月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3072186

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000803502

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 山浦 潔

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 今里 峰久

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電極と酸素電極を備え、これら燃料電極と酸素電極がプロトン伝導体膜を介して互いに対向配置されてなる燃料電池において、

上記燃料電極及び／又は酸素電極は、炭素質材料粉体を電極材料とし、その表面に、炭素を主成分とする炭素質材料にプロトン解離性の基を導入したプロトン伝導体が存在することを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 上記炭素質材料粉体は、針状の炭素質材料を含むことを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項3】 上記針状の炭素質材料が、カーボンナノチューブ又は針状黒鉛であることを特徴とする請求項2記載の燃料電池。

【請求項4】 上記燃料電極及び／又は酸素電極は、触媒金属を担持していることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項5】 上記触媒金属は、白金又はその合金であることを特徴とする請求項4記載の燃料電池。

【請求項6】 上記プロトン伝導体膜を構成するプロトン伝導体と、上記炭素質材料粉体の表面に存在するプロトン伝導体とは、同種の材料であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項7】 上記プロトン伝導体の母材となる炭素質材料は、炭素クラスター又はカーボンナノチューブを含むことを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項8】 炭素を主成分とする炭素質材料にプロトン解離性の基を導入したプロトン伝導体を含む溶剤中に、燃料電極及び／又は酸素電極の電極材料となる炭素質材料粉体を添加し、その表面を上記プロトン伝導体で被覆することを特徴とする燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料（例えば水素）と酸素の反応により起電力を得る燃料電池に關

するものであり、さらには、その製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、石油等の化石燃料に代り得る代替クリーンエネルギー源の必要性が叫ばれており、例えば水素（ガス）燃料が注目されている。

【0003】

水素は、単位質量あたりに含まれる化学エネルギー量が大きく、また使用に際して有害物質や地球温暖化ガスなどを放出しない等の理由から、クリーンでかつ無尽蔵な理想的なエネルギー源であると言える。

【0004】

そして、特に最近では、水素エネルギーから電気エネルギーを取り出すことができる燃料電池の開発が盛んに行われており、大規模発電からオンサイトな自家発電、更には電気自動車用の電源等としての応用等が期待されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

燃料電池は、プロトン伝導体膜を挟んで燃料電極（例えば水素電極）と酸素電極を配置し、これら電極に燃料（水素）や酸素を供給することで電池反応を起こし、起電力を得るものであり、その製造に際しては、通常、プロトン伝導体膜、燃料電極、酸素電極を別々に成形し、これらを貼り合わせている。

【0006】

ところで、この種の燃料電池においては、プロトン伝導を如何にして円滑に行わせるかが電池性能を向上する上で大きな鍵となる。

【0007】

そこで、例えば電極材料をプロトン伝導体で被覆し、このプロトン伝導体を伝って電極からプロトン伝導体膜へとプロトンを円滑に移動させることが有効であると考えられる。

【0008】

しかしながら、これまでプロトン伝導体として検討されている材料、例えばパーカルオロスルホン酸樹脂のようなプロトン（水素イオン）伝導性の高分子材料

は、良好なプロトン伝導性を維持するためには加湿が必要であり、乾燥雰囲気中においては、良好なプロトン伝導性が保たれないという不都合がある。

【0009】

また、上記高分子材料は、電子伝導性の点で問題が残る。燃料電極では、プロトンの伝導は勿論、電子も速やかに端子へと移動する必要があり、高分子材料を用いた場合、電子伝導性が悪く、内部抵抗が高くなる傾向にある。

【0010】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、乾燥雰囲気中においても良好なプロトン伝導度を保つことができ、出力が低下することのない燃料電池を提供することを目的とする。さらには、その製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明の燃料電池は、燃料電極と酸素電極を備え、これら燃料電極と酸素電極がプロトン伝導体膜を介して互いに対向配置されてなる燃料電池において、上記燃料電極及び／又は酸素電極は、炭素質材料粉体を電極材料とし、その表面に、炭素を主成分とする炭素質材料にプロトン解離性の基を導入したプロトン伝導体が存在することを特徴とするものである。

【0012】

また、本発明の製造方法は、炭素を主成分とする炭素質材料にプロトン解離性の基を導入したプロトン伝導体を含む溶剤中に、燃料電極及び／又は酸素電極の電極材料となる炭素質材料粉体を添加し、その表面を上記プロトン伝導体で被覆することを特徴とするものである。

【0013】

なお、ここで「プロトン解離性の基」とは、電離によりプロトン (H^+) が離れ得る官能基のことを意味する。

【0014】

炭素を主成分とする炭素質材料（例えばフラーレン等の炭素クラスターやカーボンナノチューブ等）にプロトン解離性の基を導入したプロトン伝導体は、加湿

しなくとも良好なプロトン伝導性を発揮する。

【0015】

したがって、電極材料である炭素質材料粉体の表面に前記プロトン伝導体が存在すれば、乾燥雰囲気中においても十分なプロトン伝導度が保たれる。

【0016】

また、前記プロトン伝導体で被覆される電極材料は炭素質材料であるので、良好な電子伝導性も併せ持つ。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した燃料電池及びその製造方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0018】

燃料電池の構成は、図1に示すようなものであり、基本的には、プロトン伝導性を有するプロトン伝導体膜1の両面に、それぞれ燃料電極2、酸素電極3が形成されている。

【0019】

そして、上記燃料電極2に例えば水素を供給し、酸素電極3に酸素を供給すると、電池反応が起こり、起電力が生ずる。ここで、燃料電極2には、いわゆるダイレクトメタノール方式の場合、水素源としてメタノールを供給することも可能である。

【0020】

上記燃料電極2、酸素電極3は、炭素質材料粉体を電極材料とし、これを成形してなるものであるが、本発明においては、図2に示すように、この炭素質材料粉体4の表面をプロトン伝導体5で被覆し、プロトンの伝導が円滑に進行するような形態とされている。なお、図2においては、水素の反応点となる触媒金属6も図示してある。

【0021】

例えば、燃料電極2が上記の形態を採った場合、供給される燃料が水素であるときは、先ず、触媒金属6を反応点としてプロトンと電子に変換される。これら

のうち、プロトンは、上記プロトン伝導体5を伝って、プロトン伝導体膜1へと移動する。一方、電子は、電極2の母材である炭素質材料粉体4の電子伝導性により、速やかに端子へと流れる。

【0022】

なお、炭素質材料粉体4の表面をプロトン伝導体5で被覆するには、プロトン伝導体を溶媒に分散し、この中に炭素質材料粉体を浸した後、乾燥すればよい。

【0023】

上記プロトン伝導体5を構成するプロトン伝導性の材料としては、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されてなるプロトン伝導体が好適である。

【0024】

ここで、プロトン解離性の基としては、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O SO}_3 \text{H}$ 、 $-\text{SO}_3 \text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OP(OH)}_2$ 等を挙げることができる。

【0025】

このプロトン伝導体においては、プロトン解離性の基を介してプロトンが移動し、イオン伝導性が発現される。

【0026】

母体となる炭素質材料には、炭素を主成分とするものであれば任意の材料を使用することができるが、プロトン解離性の基を導入した後に、イオン伝導性が電子伝導性よりも大であることが必要である。

【0027】

具体的には、炭素原子の集合体である炭素クラスター、チューブ状炭素質（いわゆるカーボンナノチューブ）を含む炭素質材料等を挙げることができる。

【0028】

上記炭素クラスターには、種々のものがあり、フラーレンや、フラーレン構造の少なくとも一部に開放端を持つもの、ダイヤモンド構造を持つもの等が好適である。

【0029】

以下、この炭素クラスターについてさらに詳細に説明する。

【0030】

上記クラスターとは通常は、数個から数百個の原子が結合又は凝集して形成されている集合体のことであり、この原子が炭素である場合、この凝集（集合）体によってプロトン伝導性が向上すると同時に、化学的性質を保持して膜強度が十分となり、層を形成し易い。また、「炭素を主成分とするクラスター」とは、炭素原子が、炭素-炭素間結合の種類は問わず数個から数百個結合して形成されている集合体のことである。ただし、必ずしも100%炭素のみで構成されているとは限らず、他原子の混在もあり得る。このような場合も含めて、炭素原子が多数を占める集合体を炭素クラスターと呼ぶこととする。この集合体を図面で説明すると（但し、プロトン解離性の基は図示省略）、図3～図6に示す通りであり、プロトン伝導体の原料としての選択の幅が広いものである。

【0031】

ここで、図3に示すものは、炭素原子が多数個集合してなる、球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスターである（但し、分子状のフラーレンも併せて示す）。それに対して、それらの球構造の一部が欠損した炭素クラスターを図4に種々示す。この場合は、構造中に開放端を有する点が特徴的であり、このような構造体は、アーク放電によるフラーレンの製造過程で副生成物として数多く見られるものである。炭素クラスターの大部分の炭素原子がSP³結合していると、図5に示すようなダイヤモンドの構造を持つ種々のクラスターとなる。

【0032】

図6は、クラスター同士が結合した場合を種々示すものであり、このような構造体でも、本発明に適用できる。

【0033】

上記プロトン解離性の基を有する炭素質材料を主成分として含有するプロトン伝導体は、乾燥状態でもプロトンが前記基から解離し易く、しかもこのプロトンは常温を含む広い温度域（少なくとも約160°C～-40°Cの範囲）にわたって高伝導性を発揮することが可能である。なお、前述のようにこのプロトン伝導体は、乾燥状態でも十分なプロトン伝導性を示すが、水分が存在していても差支え

ない（この水分は外部から浸入したものでもよい）。

【0034】

一方、電極材料として用いられる炭素質材料粉体4には、任意の炭素質材料を用いることができるが、特に、カーボンナノチューブや針状黒鉛（例えば、東邦レーヨン社製、商品名VGC-F等）のような針状の炭素質材料を含んでいることが好ましい。

【0035】

図7は、カーボンナノチューブを含む炭素質材料を製造するためのアーク放電装置の一例を示すものである。この装置においては、真空チャンバと呼ばれる反応室11内にいずれもグラファイト等の炭素棒からなる陰極12と陽極13とが間隙Gを介して対向配置され、陽極13の後端は直線運動導入機構14に連絡され、各極はそれぞれ電流導入端子15a、15bに接続されている。

【0036】

このような構成において、反応室11内を脱気したのち、ヘリウム等の希ガスで充満させ、各電極に直流を通電すると、陰極12と陽極13との間にアーク放電が生じ、反応室11の内面、すなわち、側壁面、天井面、底面及び陰極12上にスス状の炭素質材料が堆積する。なお、側壁面等に予め小容器を取付けておけば、その中にも炭素質材料が堆積する。

【0037】

反応室11から回収されたスス状の炭素質材料には、図8（A）に示すようなカーボンナノチューブ、図8（B）に示すC60フラーレン、及び図示はしないがC70フラーレン、それに図8（C）に示す炭素スス等が含有されている。この炭素ススは、フラーレン分子やカーボンナノチューブに成長し切れなかった曲率を有するススである。なお、このスス状の炭素質材料の典型的な組成を挙げると、C60、C70等フラーレンが10～20%、カーボンナノチューブが数%、その外に多量の炭素スス等が含まれる。

【0038】

なお、上記炭素質材料においては、その少なくとも表面に対し、水素分子を水素原子へ、更にはプロトンと電子へと分離できる触媒能を有する金属を公知の方

法で10重量%以下、担持させることができが好ましい。触媒能を有する金属としては、例えば白金、若しくは白金合金等を挙げることができる。このような金属を担持させると、それを担持させない場合に比べ、電池反応の効率を高めることができる。

【0039】

上記の針状の炭素質材料を用いた場合、燃料電極2あるいは酸素電極3をプロトン伝導体膜1上に直接形成することができる。ここで形成方法としては、スプレー法や滴下法を挙げることができる。

【0040】

スプレー法の場合、上記炭素質材料を水、あるいはエタノール等の溶剤に分散し、これをプロトン伝導体膜1に直接吹き付ける。滴下法の場合、やはり、上記炭素質材料を水、あるいはエタノール等の溶剤に分散し、これをプロトン伝導体膜1に直接滴下する。

【0041】

これによって、プロトン伝導体膜1上に上記の炭素質材料が降り積もった状態となる。このとき、上記カーボンナノチューブは直径1nm程度、長さ1~10μm程度の細長い纖維状の形状を呈し、また、針状黒鉛も直径0.1~0.5μm程度、長さ1~50μm程度の針状の形状を呈するため、互いに絡み合って、特段の結合剤が無くとも良好な層状体を構成する。勿論、必要に応じて、結合剤(バインダー)を併用することも可能であることは言うまでもない。

【0042】

上記によって形成される燃料電極2や酸素電極3は、自立膜とする必要がないため、機械的強度が要求されることではなく、したがって、その厚さは10μm以下、例えば2~4μm程度と、極めて薄く設定することができる。

【0043】

上述の構成の燃料電池において、プロトン伝導体膜1には、プロトン伝導性を有する材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、セパレータにプロトン伝導性を有する材料を塗布し、担持させたもの等も使用可能である。

【0044】

具体的に、このプロトン伝導体膜1に使用可能な材料としては、先ず、パーフルオロスルホン酸樹脂〔例えばデュポン社製、商品名 Nafion(R) 等〕のようなプロトン(水素イオン)伝導性の高分子材料を挙げることができる。

【0045】

また、比較的新しいプロトン伝導体として、 $H_3M^{\circ}O_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$ や $SB_2O_5 \cdot 5 \cdot 4H_2O$ 等、多くの水和水を持つポリモリブデン酸類や酸化物も使用可能である。

【0046】

これらの高分子材料や水和化合物は、温潤状態に置かれると、常温付近で高いプロトン伝導性を示す。

【0047】

即ち、パーフルオロスルホン酸樹脂を例にとると、そのスルホン酸基より電離したプロトンは、高分子マトリックス中に大量に取込まれている水分と結合(水素結合)してプロトン化した水、つまりオキソニウムイオン(H_3O^+)を生成し、このオキソニウムイオンの形態をとってプロトンが高分子マトリックス内をスムーズに移動することができるので、この種のマトリックス材料は常温下でもかなり高いプロトン伝導効果を発揮できる。

【0048】

あるいは、これらの材料とは伝導機構の全く異なるプロトン伝導体も使用可能である。

【0049】

即ち、 Yb をドープした $SrCeO_3$ 等のペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物等である。この種のペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物は、水分を移動媒体としなくても、プロトン伝導性を有することが見出されている。この複合金属酸化物においては、プロトンはペロブスカイト構造の骨格を形成している酸素イオン間を単独でチャネリングして伝導されると考えられている。

【0050】

ただし、このプロトン伝導体膜1においても、加温の必要性等が問題になることから、上記プロトン伝導体5と同種の材料、すなわち、炭素を主成分とする炭

素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されてなるプロトン伝導体を用いるのが好ましい。

【0051】

図9は、上記電極やプロトン伝導体が組み込まれる燃料電池の具体的な構成例を示すものである。

【0052】

この燃料電池は、触媒27a及び27bをそれぞれ密着又は分散させた互いに対向する負極（燃料極又は水素極）28及び正極（酸素極）29を有し、これらの両極間にプロトン伝導体部30が挟持されている。これら負極28、正極29からは、それぞれ端子28a、29aが引き出されており、外部回路と接続するような構造とされている。

【0053】

この燃料電池では、使用時には、負極28側では導入口31から水素が供給され、排出口32（これは設けないこともある。）から排出される。燃料（H₂）33が流路34を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導体部30で発生したプロトンと共に正極29側へ移動し、そこで導入口35から流路36に供給されて排気口37へ向かう酸素（空気）38と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

【0054】

以上の構成において、水素供給源39には、水素吸蔵合金や水素吸蔵用炭素質材料が収納されている。なお、予めこの材料に水素を吸蔵させておき、水素供給源89に収納してもよい。

【0055】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、乾燥雰囲気中においても良好なプロトン伝導度を保つことができ、出力が低下することのない燃料電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

燃料電池の基本構成を示す概略断面図である。

【図2】

炭素質材料粉体のプロトン伝導体による被覆状態を示す模式図である。

【図3】

炭素クラスターの種々の例を示す模式図である。

【図4】

炭素クラスターの他の例（部分フラーレン構造）を示す模式図である。

【図5】

炭素クラスターの他の例（ダイヤモンド構造）を示す模式図である。

【図6】

炭素クラスターの更に他の例（クラスター同士が結合しているもの）を示す模式図である。

【図7】

カーボンナノチューブを作成するためのアーク放電装置の一例を示す模式図である。

【図8】

アーク放電により作製される炭素ススに含まれる各種炭素質材料を示す模式図である。

【図9】

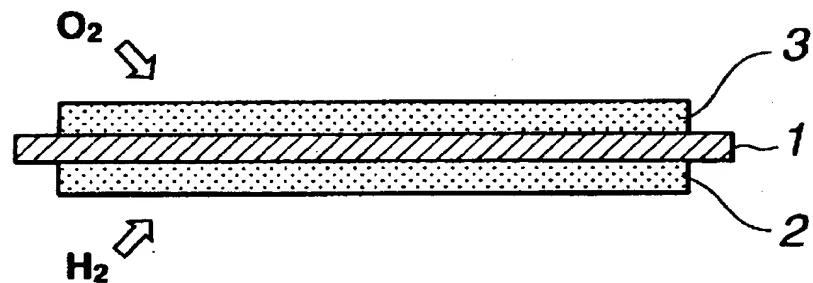
燃料電池の具体的構成例を示す模式図である。

【符号の説明】

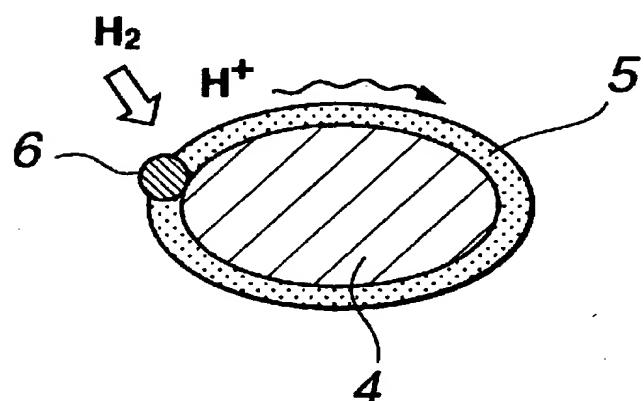
- 1 プロトン伝導体膜、2 燃料電極、3 酸素電極、4 炭素質材料粉体、5 プロトン伝導体、6 触媒金属

【書類名】 図面

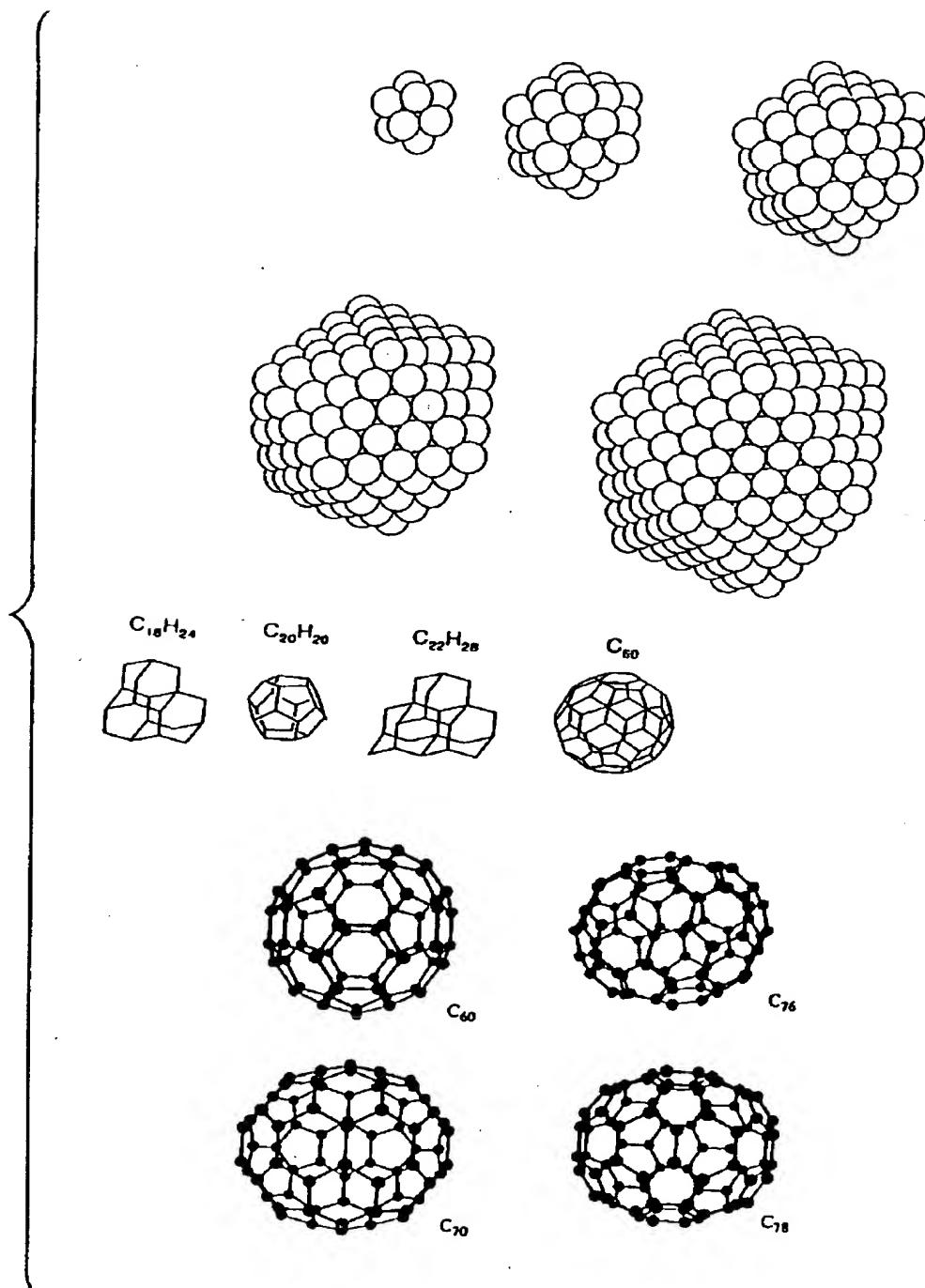
【図1】



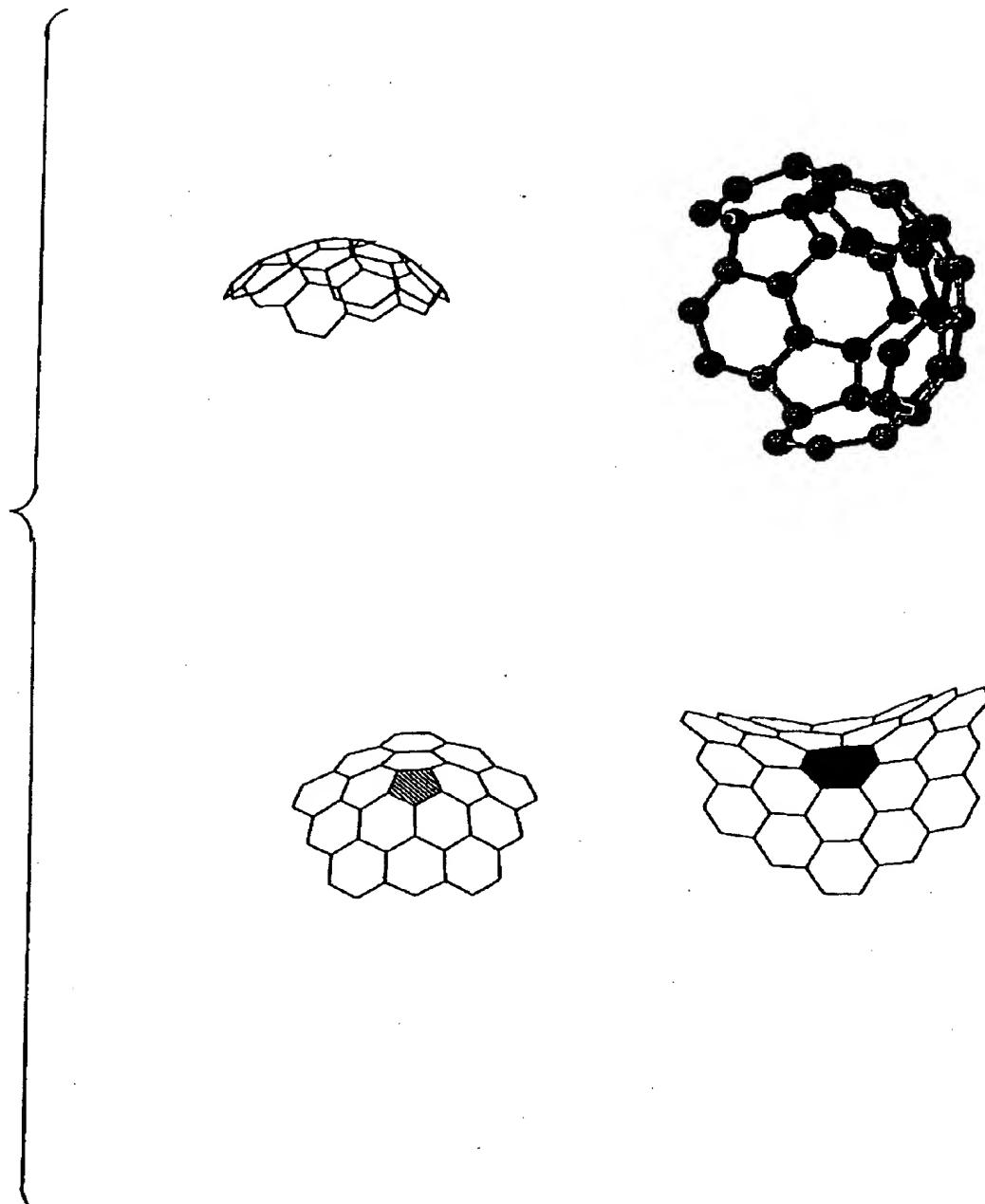
【図2】



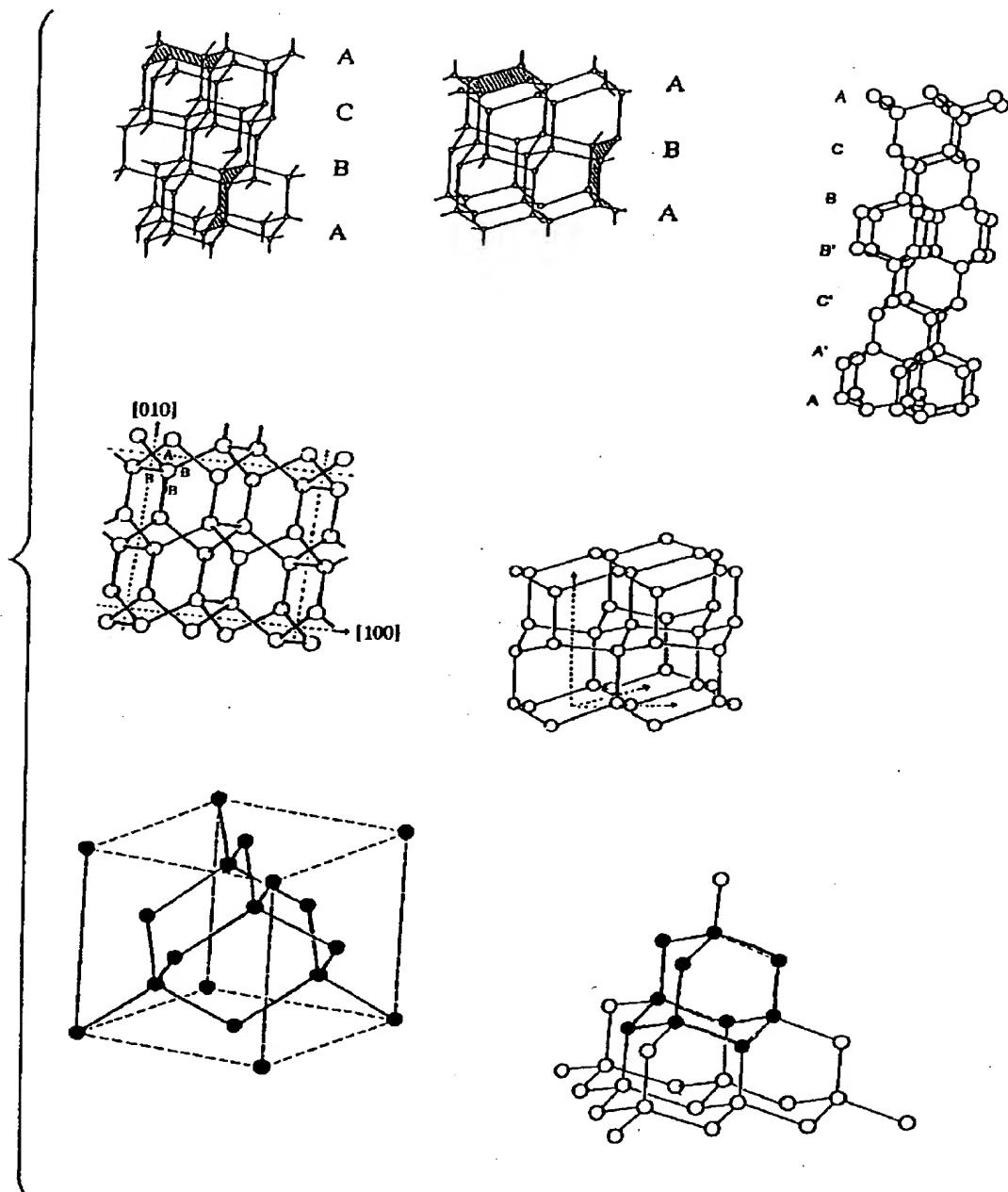
【図3】



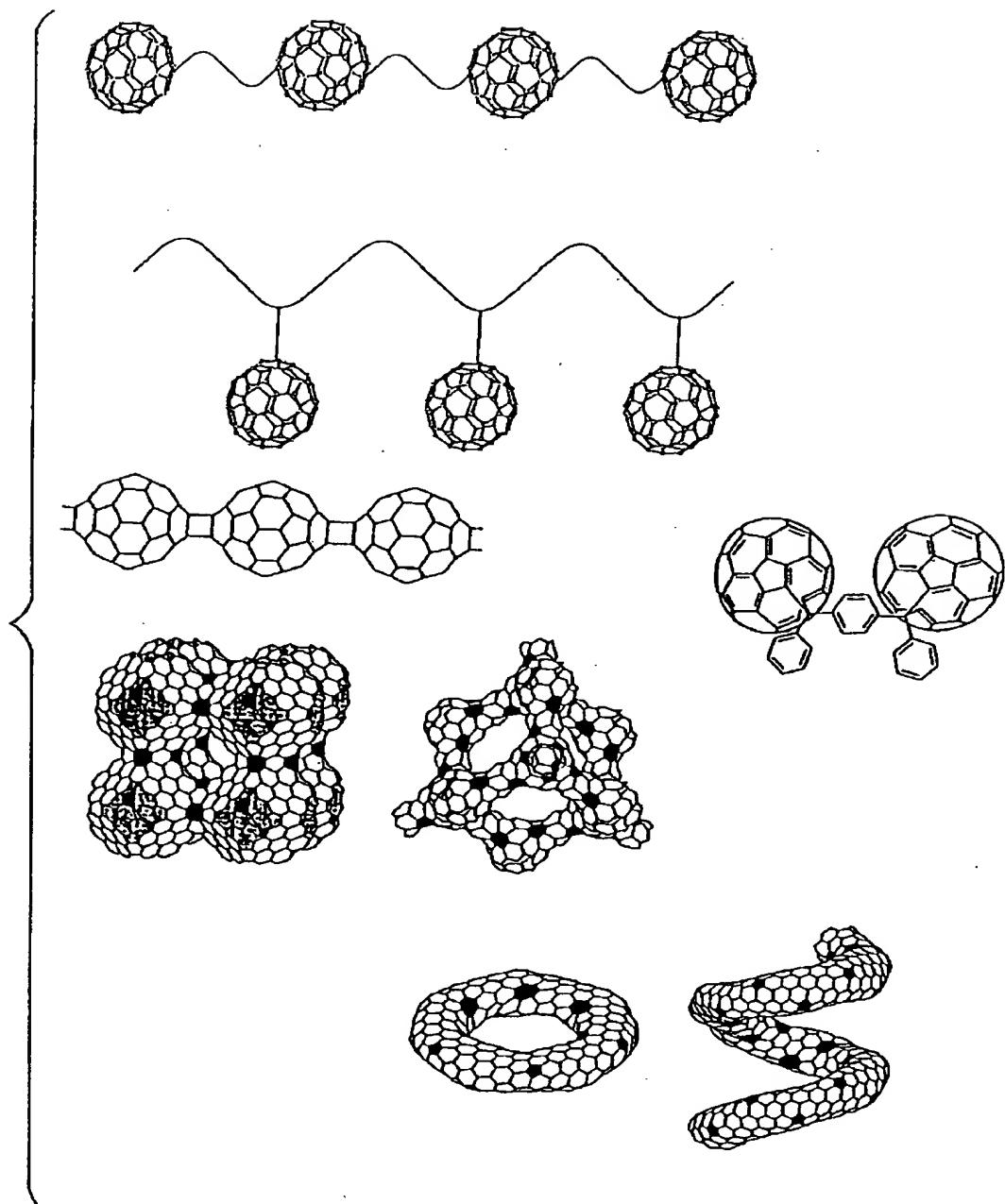
【図4】



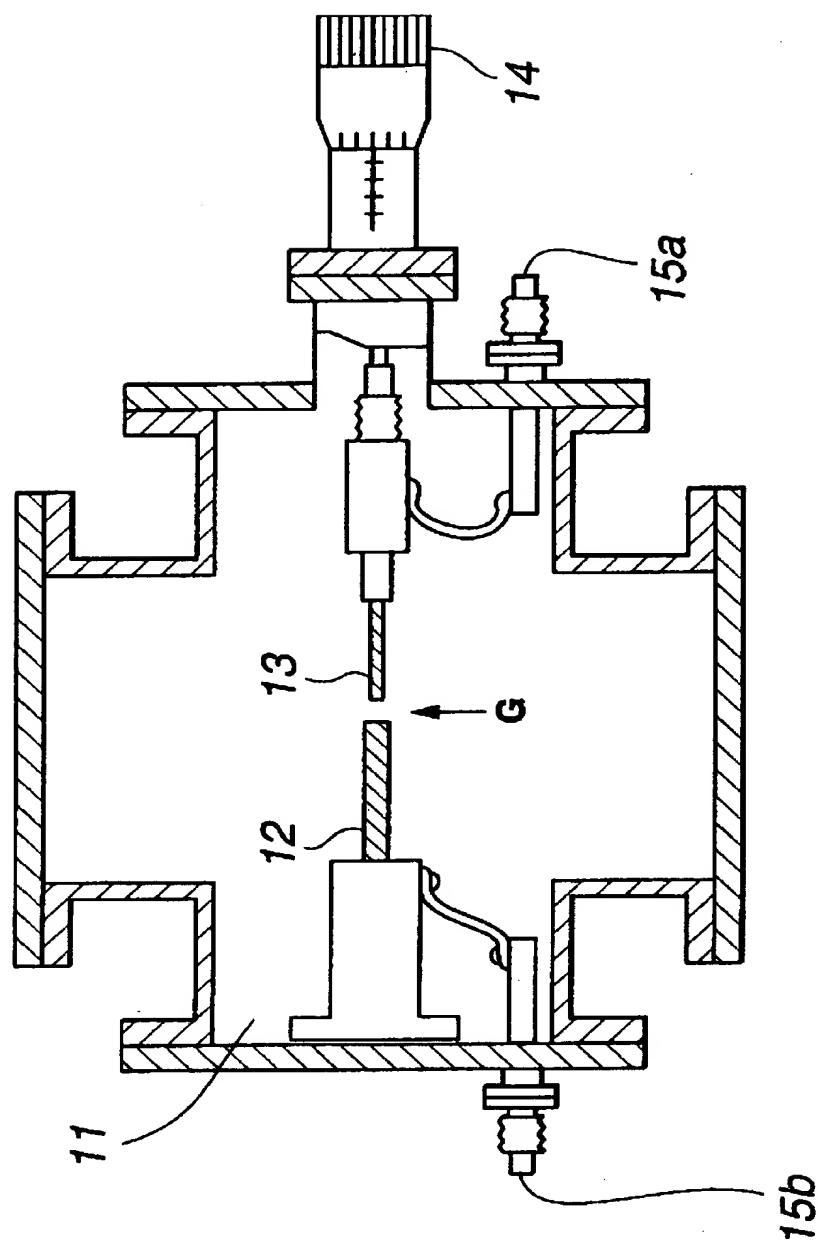
【図5】



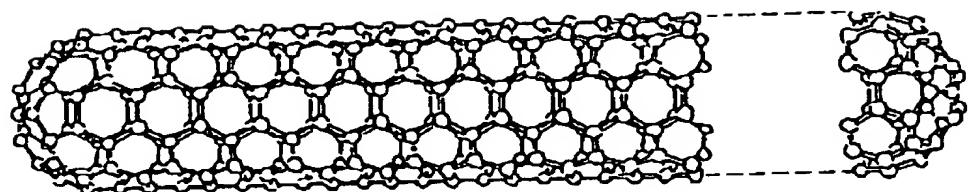
【図6】



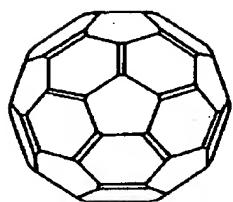
【図7】



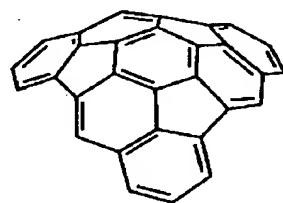
【図8】



(A)

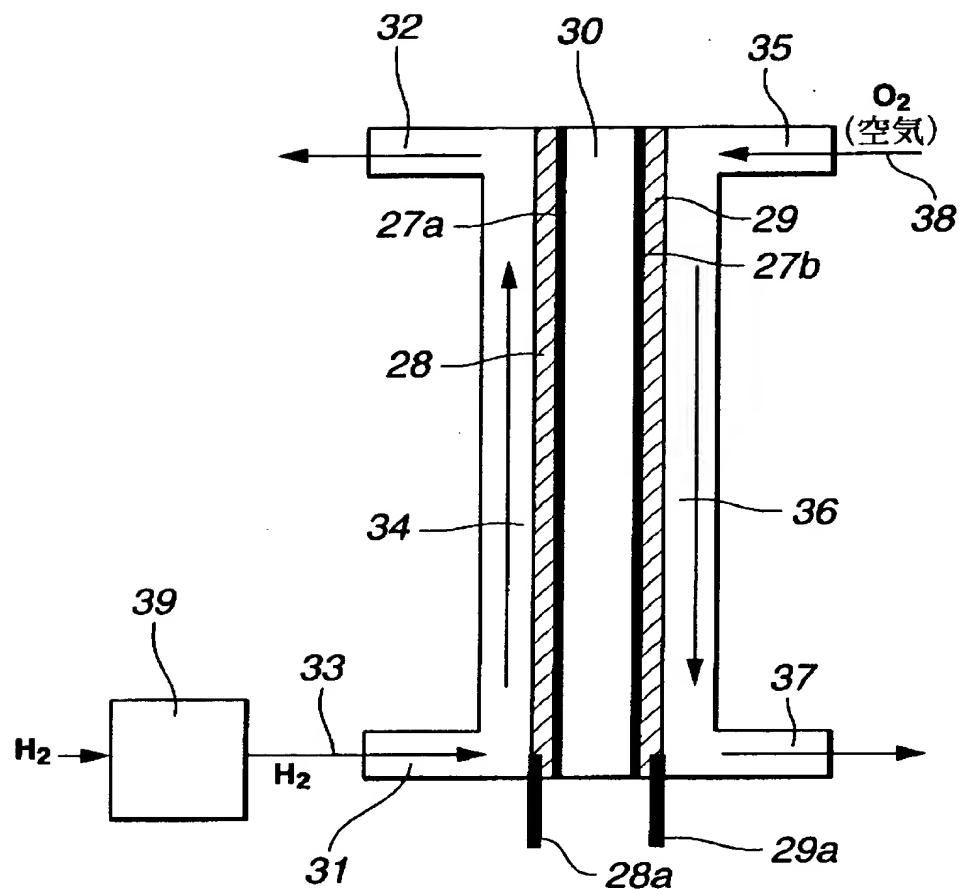


(B)



(C)

【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 乾燥雰囲気中においても良好なプロトン伝導性が保たれ、出力低下のない燃料電池を提供する。

【解決手段】 燃料電極と酸素電極を備え、これら燃料電極と酸素電極がプロトン伝導体膜を介して互いに対向配置されてなる燃料電池である。燃料電極、酸素電極は、炭素質材料粉体を電極材料とし、その表面には、炭素を主成分とする炭素質材料にプロトン解離性の基を導入したプロトン伝導体が存在する。このような電極を作製するには、炭素を主成分とする炭素質材料にプロトン解離性の基を導入したプロトン伝導体を含む溶剤に、電極材料となる炭素質材料粉体を浸せばよい。炭素を主成分とする炭素質材料（例えばフラーレン等の炭素クラスター やカーボンナノチューブ等）にプロトン解離性の基を導入したプロトン伝導体は、加温しなくとも良好なプロトン伝導性を発揮する。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社